



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D	07 AUG 2000
WIPO	PCT

10/031108

EY

EP 00/6422

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY DOCUMENT

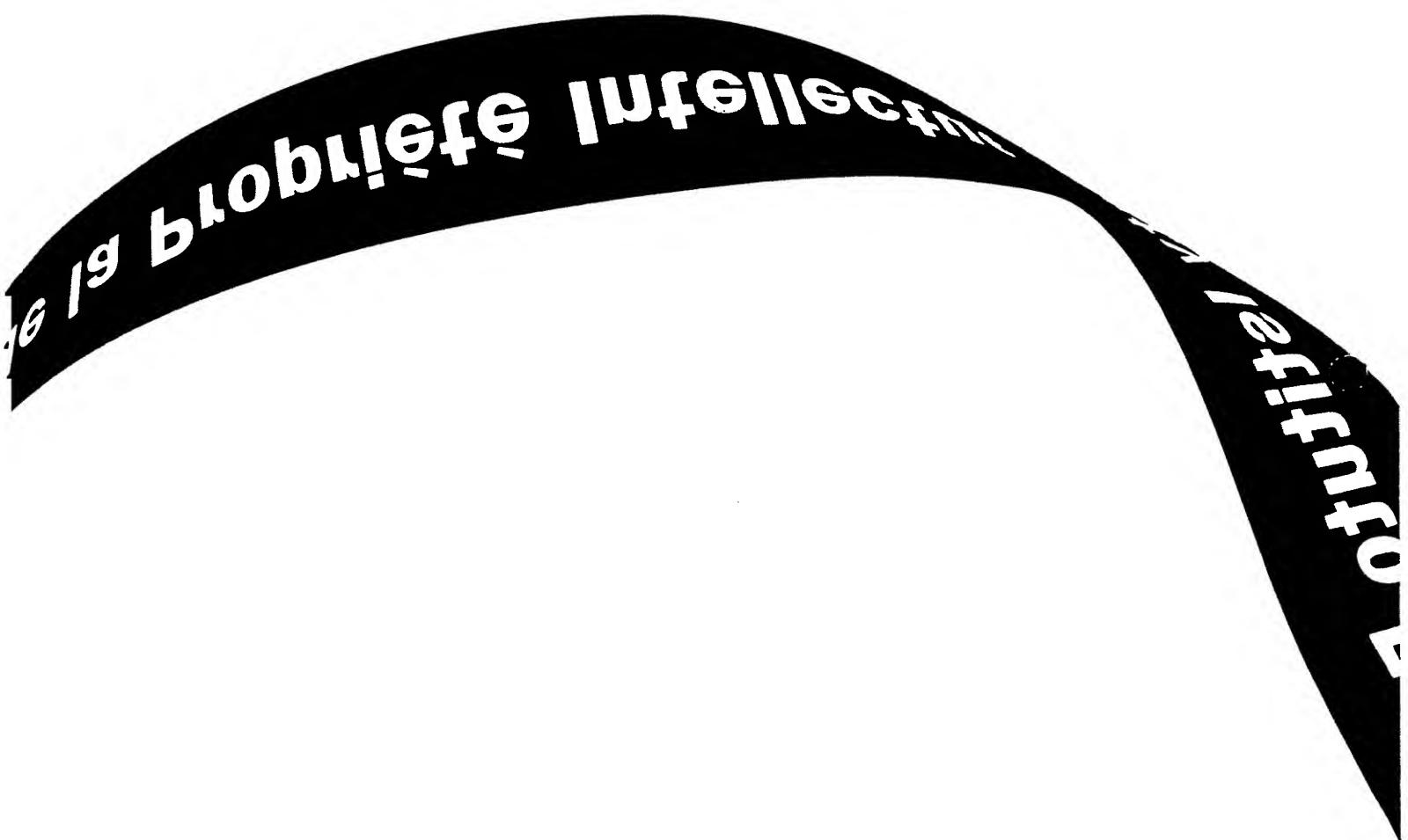
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, - 3. Feb. 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter



Patentgesuch Nr. 1999 1288/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

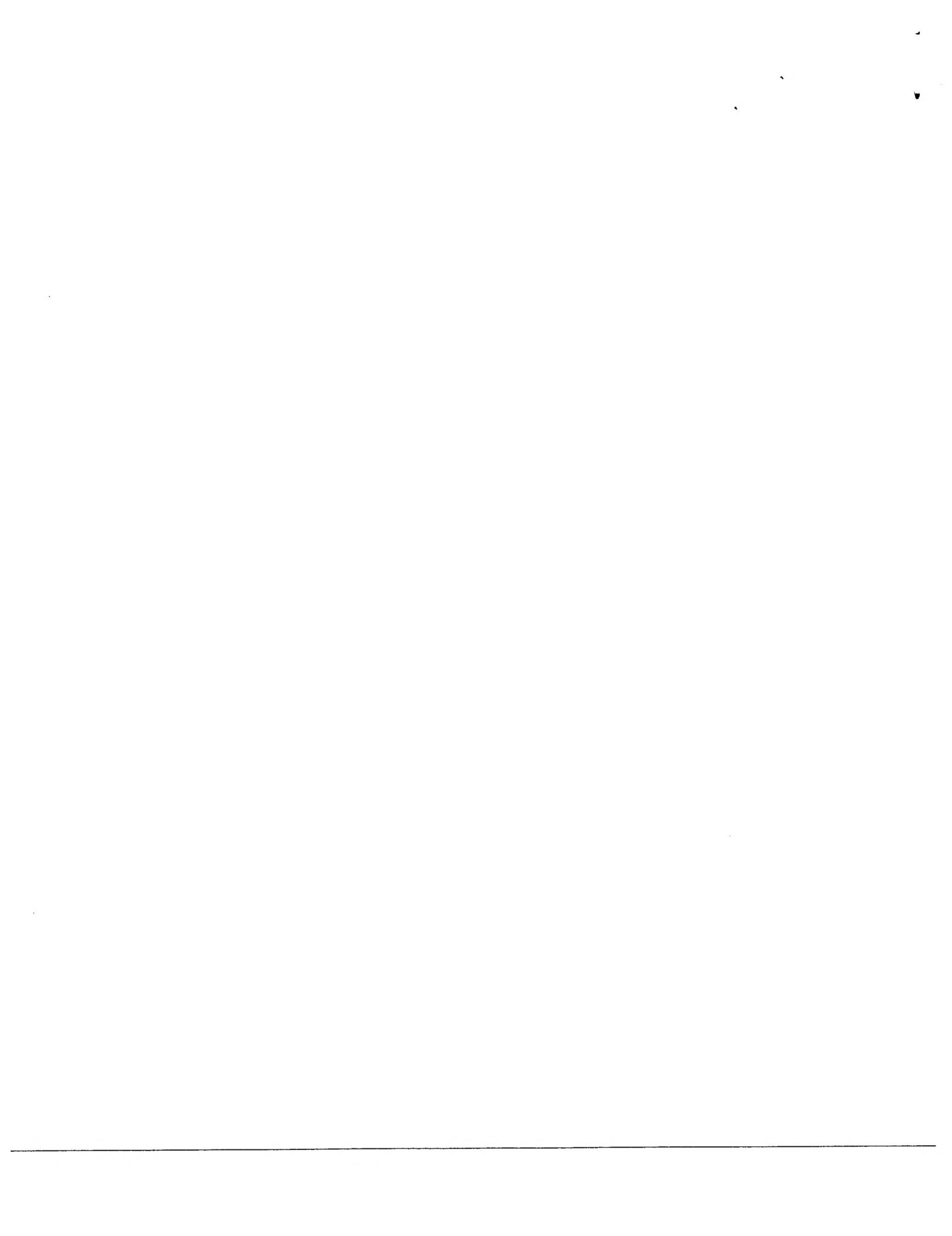
**Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang
des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.**

Titel:
Nanoverbundwerkstoffe.

Patentbewerber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 13.07.1999

Voraussichtliche Klassen: C08J, C08K, C09J, C09K



Unveränderliches Exemplar
emplair invariable
exemplar immuable

12000.00

- 1 -

Nanoverbundwerkstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen aus spezifischen Harzgemischen und organophilen Schichtsilikaten, ein Verfahren zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen (Nanocomposites) sowie deren Verwendung.

Die Herstellung von organophilen Schichtsilikaten durch Behandlung von Schichtsilikaten mit Oniumsalzen, z.B. quaternären Ammoniumsalzen, in Gegenwart eines Dispersionsmediums ist aus dem US-Patent Nr. 4,810,734 bekannt. Dabei findet ein Ionenaustausch statt, wobei das Kation des Oniumsalzes in den Zwischenschichtraum des Schichtsilikats eingelagert wird. Derart veränderte Schichtsilikate werden durch den organischen Rest des eingelagerten Amins organophil. Enthält dieser organische Rest funktionelle Gruppen, so ist das organophile Schichtsilikat in der Lage, mit geeigneten Monomeren oder Polymeren chemische Bindungen auszubilden.

In der WO 96/08526 wird die Verwendung von solchen organophilen Schichtsilikaten als Füllmaterialien für Epoxidharze beschrieben, wobei Nanoverbundwerkstoffe (Nanocomposites) mit verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Von besonderem Interesse ist die Erhöhung der Steifigkeit bei mindestens gleichbleibender Zähigkeit. Besonders gute Eigenschaften zeigen Nanoverbundwerkstoffe, welche das Schichtsilikat in exfolierter Form enthalten. Allerdings führt der Zusatz dieser organophilen Schichtsilikate nicht nur zu einer Verbesserung der Steifigkeit sondern auch zu einer Abnahme der Zugfestigkeit.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Kombination von organophilen Schichtsilikaten und epoxidierten oder maleinierten synthetischen oder natürlichen Ölen zu Nanoverbundwerkstoffen mit erheblich besseren mechanischen Eigenschaften führt. So werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffe nicht nur die Steifigkeit und Zähigkeit gegenüber dem unmodifizierten Werkstoff erheblich gesteigert, sondern es wird auch die Zugfestigkeit auf dem Niveau des unmodifizierten Werkstoffes gehalten. Außerdem ist es möglich, hohe Anteile von epoxidierten oder maleinierten synthetischen oder natürlichen Ölen in die erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffe einzubauen und somit eine erhebliche Gesamtpreisreduzierung zu erreichen, ohne daß sich

die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffes merklich verschlechtern. Durch Variierung des Verhältnisses von epoxidiertem oder maleiniertem Öl zu organophilem Dreischichtsilikat ist es möglich, systemspezifische Eigenschaftsprofile maßzuschneidern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend

(A) ein Harzgemisch bestehend aus

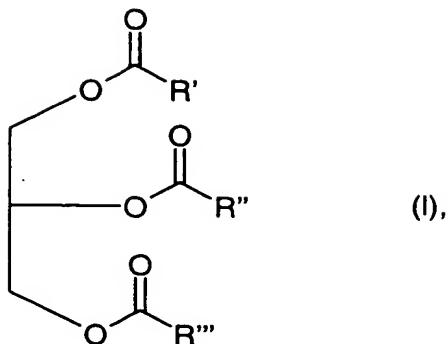
- (A1) 0,5-50,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines epoxidierten oder maleinierten natürlichen Öls, und
- (A2) 50,0-99,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines von A1 verschiedenen polymerisierbaren oder härtbaren Monomers oder Monomerengemisches, und

(B) ein organophiles Schichtsilikat erhältlich durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikates mit einem Quellmittel ausgewählt aus Sulfonium-, Phosphonium- und Ammoniumverbindungen, wobei für den Fall, daß Komponente A1 ein epoxidiertes Öl ist, Salze von Melaminverbindungen und zyklischen Amidinverbindungen als Ammoniumverbindungen ausgeschlossen sind.

Als Komponente A1 können die Epoxidierungsprodukte von natürlichen oder synthetischen Ölen sowie die Umsetzungsprodukte von natürlichen oder synthetischen Ölen mit Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden.

Geeignete natürliche Öle sind beispielsweise ungesättigte Fettsäureester. Vorzugsweise werden Verbindungen eingesetzt, die sich von Mono- und Polyfettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und einer Iodzahl zwischen 30 und 400 ableiten, wie zum Beispiel Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Likansäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure.

Bevorzugte Komponenten A1 leiten sich ab von Triglyceriden der Formel I



worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für gesättigte oder ungesättigte Fettsäurereste mit 12 bis 25 C-Atomen stehen, wobei jedoch mindestens einer der Reste R', R'' und R''' einen ungesättigten Fettsäurerest darstellt.

Beispiele für natürliche Öle sind Sojaöl, Leinöl, Perillaöl, Tungöl, Oiticicäöl, Safloröl, Mohnöl, Hanföl, Baumwollsamenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Nussöl, Rübenöl, higoleic Triglyceride, Triglyceride aus Euphorbia-Gewächsen, Erdnussöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Mandelöl, Kapoköl, Haselnussöl, Aprikosenkernöl, Bucheckernöl, Lupinenöl, Maisöl, Sesamöl, Traubenkernöl, Lallemandiaöl, Ricinusöl, Heringöl, Sardinenöl, Menhadenöl, Walöl, Tallöl, Palmenöl, Palmkernöl, Kokosöl, Cashewöl- und Talgfettöl und davon abgeleitete Derivate.

Weiterhin sind auch höher ungesättigte Derivate geeignet, die durch nachträgliche Dehydrierungsreaktionen dieser Öle erhalten werden können.

Beispiele für zur Herstellung der Komponente A1 geeignete synthetische Öle sind Polybutadienöle, Polyethylenöle, Polypropylenöle, Polypropylenoxidöle, Polyethylenoxidöle und Paraffinöle.

Auch Addukte von Epoxidharzen mit Fettsäuren sowie Addukte von Epoxidharzen mit den oben genannten epoxidierten bzw. maleinierten Ölen können als Komponente A1 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden.

Vorzugsweise wird als Komponente A1 ein epoxidiertes oder maleiniertes Öl auf Basis von Mono- und Polyfettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen oder ein epoxiderter oder maleinerter Kautschuk eingesetzt.

Besonders bevorzugte Komponenten A1 sind epoxidiertes oder maleiniertes Sojaöl und Leinöl.

Als Komponente A2 kommen Monomere oder Monomerengemische in Frage, die entweder durch Bestrahlung oder Erhitzen, gegebenenfalls in Gegenwart von Initiatoren, zu festen Thermoplasten polymerisiert oder zu vernetzten Duroplasten polykondensiert oder polyaddiert werden können.

Bevorzugte Komponenten A2 sind die zur Herstellung von duroplastischen Polymersystemen verwendbaren Monomeren oder Oligomeren.

Duroplastische Polymersysteme können in Form von Polykondensaten oder Polyaddukten verwendet werden. Duroplastische Kunststoffe in Form von Polykondensaten sind beispielsweise härtbare Phenol/Formaldehyd Kunststoffe (PF-Giessharze), härtbare Bisphenolharze, härbare Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe (UF-Formmassen), Polyimide (PI), Bismaleimid-Formmassen (BMI) und Polybenzimidazole (PBI). Duroplastische Kunststoffe in Form von Polyaddukten sind beispielsweise Epoxidharze (EP), Formmassen aus ungesättigten Polyesterharzen (UP-Formmassen), DAP-Harze (Polydiallylphthalat), Melamin/Formaldehyd-Harze, z.B. härbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, oder vernetzte Polyurethane (PUR).

Bevorzugt sind Polyurethan- und Epoxidharzsysteme, d.h. in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Komponente A2 vorzugsweise ein Gemisch aus einem Polyisocyanat und einem Polyol oder ein Gemisch aus einem Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem Härter für das Epoxidharz.

Beispiele für geeignete Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in Gegenwart von Basen. Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure,

Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschließende Alkalibehandlung. Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ab oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie von Novolaken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, wie solche der oben genannten Art.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan. Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch

Triglycidylisocyanurat, N,N'Diglycidylderivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidylderivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidylderivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycycloentyloxy)-ethan, oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancyboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl) propan.

Bevorzugt verwendet man in den erfindungsgemäßen härtbaren Gemischen als Epoxidharz einen flüssigen oder viskosen Polyglycidylether oder -ester, insbesondere einen flüssigen oder viskosen Bisphenoldiglycidylether.

Besonders bevorzugt sind Bisphenol A-diglycidylether und Bisphenol F-diglycidylether.

Die oben genannten Epoxidverbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Alle üblichen Härter für Epoxide können eingesetzt werden; bevorzugte Härter sind Amine, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Phenole. Weiterhin können auch katalytische Härter eingesetzt werden, wie beispielsweise Imidazole. Solche Härter sind zum Beispiel in H.Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Company, 1982, beschreiben. Die Menge des eingesetzten Härtungsmittels richtet sich nach der chemischen Natur des Härtungsmittels und nach den gewünschten Eigenschaften der härbaren Mischung und des gehärteten Produkts. Die maximale Menge kann vom Fachmann leicht

ermittelt werden. Die Herstellung der Gemische kann in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten durch Handrührung oder mit Hilfe bekannter Mischaggregate, beispielsweise mittels Rührer, Kneter oder Walzen, erfolgen. Je nach Anwendung können den Gemischen die gebräuchlichen Zusätze beigegeben werden, wie beispielsweise Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verlaufmittel oder Plastifizierungsmittel.

Weitere bevorzugte Komponenten A2 sind Polyurethan-Vorstufen. Aufbaukomponenten für vernetzte Polyurethane sind Polyisocyanate, Polyole und gegebenenfalls Polyamine, jeweils mit zwei oder mehreren der entsprechenden funktionellen Gruppen pro Molekül.

Sowohl aromatische als auch aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate sind geeignete Bausteine für die Polyurethanchemie. Beispiele für häufig verwendete Polyisocyanate sind 2,4- und 2,6-Diisocyanatoluol (TDI) und deren Gemische, insbesondere das Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Isomer; 4,4'- sowie 2,4' und 2,2'-Methylendiisocyanat (MDI) und deren Gemische und technische Formen, die gegebenenfalls neben den oben genannten einfachen Formen mit zwei aromatischen Kernen auch mehrkernige Formen enthalten können (Polymer-MDI); Naphthalin-1,5-diisoyanat (NDI); 4,4',4"-Triisocyanatotriphenylmethan und 1,1-Bis(3,5-diisocyanato-2-methyl)-1-phenylmethan; 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3-(isocyanatomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IDPI). Derartige Grundtypen der Polyisocyanate können gegebenenfalls auch noch durch Di- oder Trimerisierung unter Bildung von entsprechenden Carbodiimiden, Urettionen, Biureten oder Allophanaten modifiziert sein.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind die verschiedenen Methylendiisocyanate, Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Als Polyole können sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch oligomere und polymere Polyhydroxylverbindungen bei der Polyurethanherstellung verwendet werden. Geeignete niedermolekulare Polyole sind zum Beispiel Glykole, Glycerin, Butandiol, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit; Pentite, wie Arabit, Adonit oder Xylit; Hexite, wie Sorbit, Mannit oder Dulcit, verschiedene Zucker, zum Beispiel Saccharose, oder auch Zucker- und Stärkederivate. Oftmals werden auch niedermolekulare Umsetzungsprodukte von Polyhydroxylverbindungen, wie den genannten, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid

als Polyurethankomponenten eingesetzt, ebenso wie die niedermolekularen Umsetzungsprodukte anderer Verbindungen, die zur Reaktion mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid fähige Gruppen in genügender Anzahl enthalten, zum Beispiel die entsprechenden Umsetzungsprodukte von Aminen, wie insbesondere Ammoniak, Ethylendiamin, 1,4-Diaminobenzol, 2,4-Diaminotoluol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol und/oder 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol. Weitere geeignete Polyamine sind in der EP-A-0 265 781 aufgeführt.

Als langkettige Polyolkomponenten sind hauptsächlich Polyesterpolyole, einschließlich Polylactonen, zum Beispiel Polycaprolactone, und Polyetherpolyole im Gebrauch.

Die Polyesterpolyole sind im allgemeinen lineare Hydroxylpolyester mit Molmassen von etwa 1000 bis 3000, bevorzugt bis 2000.

Geeignete Polyetherpolyole weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 8000 auf und können beispielsweise durch Reaktion eines Starters mit Alkylenoxiden, zum Beispiel mit Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxiden oder Tetrahydrofuran erhalten werden (Polyalkylenglykole). Als Starter kommen dabei zum Beispiel Wasser, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyhydroxylverbindungen mit meist 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiole, Hexandiole, Octandiole, Dihydroxybenzole oder Bisphenole, z. B. Bisphenol A, Trimethylolpropan oder Glycerin, oder Amine (s. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980, Seiten 31-38 und Seiten 304, 305) in Frage. Besonders bevorzugte Typen von Polyalkylenglykolen sind Polyetherpolyole auf Basis von Ethylenoxid und Polyetherpolyole auf Basis von Propylenoxid sowie entsprechende Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, wobei es sich sowohl um statistische als auch um Blockcopolymere handeln kann. Das Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid kann bei diesen Copolymeren in weiten Grenzen variieren. So können zum Beispiel nur die endständigen Hydroxylgruppen der Polyetherpolyole mit Ethylenoxid umgesetzt sein (Endverkappung). Der Gehalt der Polyetherpolyole an Ethylenoxideinheiten kann z. B. aber auch Werte bis 75 oder 80 Gew.-% annehmen. Häufig wird es zweckmäßig sein, wenn die Polyetherpolyole zumindest mit Ethylenoxid endverkappt sind. Sie weisen dann nämlich endständige primäre Hydroxylgruppen auf, die reaktiver sind als die von der Umsetzung mit

Propylenoxid herrührenden sekundären Hydroxylgruppen. Hervorzuheben sind außerdem Polytetrahydrofurane, die wie die oben schon angeführten Polyalkylenglykole ebenfalls kommerziell erhältlich sind (Handelsname z. B. POLYMEG®). Herstellung und Eigenschaften solcher Polytetrahydrofurane sind z. B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980, S. 297 - 299 näher beschrieben.

Auch Polyetherpolyole, die feste organische Füllstoffe in disperser Verteilung und chemisch teilweise an den Polyether gebunden enthalten, wie Polymerpolyole und Polyharnstoffpolyole, sind als Komponente von Polyurethanen geeignet. Bei Polymerpolyolen handelt es sich bekanntlich um Polymerdispersionen, die durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, insbesondere Acrylnitril, Styrol oder Gemischen der beiden, in einem als Ppropfgrundlage dienenden Polyether hergestellt werden. Polyharnstoff-Polyole (PHD-Polyether), die durch Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyaminen in Gegenwart von Polyetherpolyolen hergestellt werden können, stellen eine Dispersion von Polyharnstoffen in Polyetherpolyolen dar, wobei ebenfalls eine teilweise chemische Verknüpfung des Polyharnstoffmaterials mit den Polyetherpolyolen über die Hydroxylgruppen an den Polyetherketten stattfindet. Polyole, wie die in diesem Abschnitt genannten, sind z. B. in Becker/Braun "Kunststoffhandbuch", Bd. 7 (Polyurethane), 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München Wien (1983), S.76, 77 näher beschrieben.

Polyamine spielen ebenfalls eine wichtige Rolle als Komponenten zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere weil sie eine höhere Reaktivität zeigen als vergleichbare Polyole. Wie bei den Polyolen kommen sowohl niedrigmolekulare Polyamine, z. B. aliphatische oder aromatische Di- und Polyamine, als auch polymere Polyamine zum Einsatz, z. B. Poly(oxyalkylen)polyamine.

Geeignete Poly(oxyalkylen)polyamine, die beispielsweise gemäß der US-Patentschrift 3,267,050 aus Polyetherpolyolen erhältlich sind, weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000 auf und sind auch kommerziell verfügbar, z. B. unter der Bezeichnung JEFFAMINE®, wie z. B. JEFFAMINE®D 2000, ein aminoterminiertes Polypropylenglycol der allgemeinen Formel $H_2NCH(CH_3)CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_x-NH_2$, worin x im Durchschnitt den Wert 33 hat, so daß ein Gesamt molekulargewicht von ca. 2000 resultiert; JEFFAMINE D

2001 mit der Formel $H_2NCH(CH_3)CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_a-[OCH_2CH_2]_b-[OCH_2CH(CH_3)]_c-NH_2$, wobei b im Durchschnitt etwa 40,5 und a+c etwa 2,5 beträgt; JEFFAMINE®BUD 2000, ein harnstoffterminierter Polypropylenether der Formel $H_2N(CO)NH-CH(CH_3)CH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_n-NH(CO)NH_2$, worin n im Durchschnitt etwa 33 beträgt, so daß ein Molekulargewicht von etwa 2075 resultiert; oder JEFFAMINE®T 3000, ein glyceringestartetes Poly(oxypropylen)triamin mit einem Molekulargewicht von etwa 3000.

Oftmals werden zur Herstellung von Polyurethanen Gemische aus einem oder mehreren Polyolen und/oder einem oder mehreren Polyaminen eingesetzt, wie beispielsweise in der EP-A-0 512 947, der EP-A-0 581 739 oder den in diesen Dokumenten zitierten Stand der Technik beschrieben.

Als Schichtsilikate für die Herstellung der organophilen Schichtsilikate gemäß Komponente B der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kommen vor allem natürliche oder synthetische Smectit-Tonminerale in Frage, insbesondere Bentonit, Vermiculit, Halloysit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Hectorit, Sauconit, Stevensit und Montmorillonit. Bevorzugt sind Montmorillonit und Hectorit.

Das Schichtsilikat Montmorillonit beispielsweise entspricht im allgemeinen der Formel $Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, wobei ein Teil des Aluminiums gegen Magnesium ausgetauscht sein kann. Die Zusammensetzung variiert je nach der Lagerstätte des Silikats. Eine bevorzugte Zusammensetzung des Schichtsilikats entspricht der Formel $(Al_{3.15}Mg_{0.85})Si_{8.00}O_{20}(OH)_{4X} \cdot nH_2O$, worin X ein austauschbares Kation, in der Regel Natrium oder Kalium, bedeutet und ein Teil der Hydroxylgruppen durch Fluoridionen ersetzt sein kann. Durch Austausch von Hydroxylgruppen gegen Fluoridionen erhält man synthetische Schichtsilikate.

Insbesondere sind solche Schichtsilikate bevorzugt, deren Schichten einen Schichtabstand von etwa 0,7 nm - 1,2 nm aufweisen und die eine Kationenaustauschkapazität im Bereich von 50-200 meq/100g (Milliequivalent pro 100 Gramm) besitzen. Nach Behandlung mit dem Quellmittel (Sulfonium-, Phosphonium- oder Ammoniumverbindung) beträgt der Schichtabstand in den so erhaltenen organophilen Schichtsilikaten vorzugsweise mindestens 12 nm.

Solche Schichtsilikate sind beispielsweise in A.D. Wilson, H.T. Posser, Developments in Ionic Polymers, London, Applied Science Publishers, Chapter 2, 1986 beschrieben.

Synthetische Schichtsilikate können zum Beispiel durch Umsetzung von natürlichen Schichtsilikaten mit Natriumhexafluorosilikat erhalten werden und sind u.a. bei der Firma CO-OP Chemical Company, Ltd., Tokyo, Japan kommerziell erhältlich.

Die zur Herstellung der organophilen Schichtsilikate gemäß Komponente B der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Quellmittel benötigten Sulfonium-Phosphonium- und Ammoniumverbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Es handelt sich dabei im allgemeinen um Verbindungen mit einem Oniumion, wie zum Beispiel Trimethylammonium, Trimethylphosphonium und Dimethylsulfonium, und einer funktionellen Gruppe, die zur Reaktion oder Bindung mit einer polymeren Verbindung in der Lage ist. Geeignete Ammoniumsalze können beispielsweise durch Protonierung oder Quaternierung von entsprechenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Aminen, Diaminen, Polyaminen, aminierten Polyethylen- oder Polypropylenglykolen (Jeffamine® M-Serie, D-Serie oder T-Serie) hergestellt werden.

Geeignete Quellmittel sind beispielsweise Salze, die Kationen der Formeln II-IV enthalten



worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, Z den zweiwertigen Rest eines unsubstituierten oder mit einer oder mehreren Phenylgruppen, C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, Hydroxylgruppen oder Halogenatomen substituierten C_2 - C_{30} -Alkans darstellt und Y -OH, -COOH, -NH₂, Vinyl, Glycidyl oder β -Methylglycidyl bedeutet.

Vorzugsweise werden Ammoniumsalze als Quellmittel verwendet, die durch Umsetzung von Aminosäuren mit Mineralsäuren zugänglich sind.

Besonders bevorzugt sind Salze der 4-Aminobuttersäure, 6-Aminocapronsäure, ω -Aminocaprylsäure, 10-Aminodecansäure, 12-Aminododecansäure, 14-Aminotetradecansäure, 16-Aminohexadecansäure und 18-Aminoctadecansäure.

Zur Herstellung der organophilen Schichtsilikate gemäß Komponente B der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird das Quellmittel zunächst zweckmäßigerweise in einem Dispersionsmedium unter Rühren dispergiert oder gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur von etwa 40 °C bis 90 °C. Anschließend wird das Schichtsilikat unter Rühren zugegeben und dispergiert. Das so erhaltene organophile Schichtsilikat wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es ist natürlich auch möglich, die Dispersion des Schichtsilikats vorzulegen und die Lösung bzw. Dispersion des Quellmittels hinzuzugeben.

Geeignete Dispersionsmedien sind Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Essigsäure, Ameisensäure, Pyridin, Anilin, Phenol, Nitrobenzol, Acetonitril, Aceton, 2-Butanon, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Propylencarbonat, 2-Methoxyethanol, Diethylether, Tetrachlormethan und n-Hexan. Bevorzugte Dispersionsmedien sind Methanol, Ethanol und insbesondere Wasser.

Das Quellmittel bewirkt eine Erweiterung des Zwischenschichtabstandes des Schichtsilikats, wodurch ermöglicht wird, daß das Schichtsilikat Monomere in den Zwischenschichtraum aufnimmt. Durch die anschließende Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation des Monomeren bzw. des Monomerengemisches wird ein Verbundmaterial, ein Nanoverbundwerkstoff, gebildet.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffe lassen sich verschiedene Verfahrensvarianten anwenden:

Man kann das Quellmittel durch Kationenaustausch in das Schichtsilikat einlagern und dieses organophile Schichtsilikat dann als Füllstoff in die Harzmasse oder in eine der Komponenten der Harzmasse einarbeiten.

Es ist aber auch möglich, das Quellmittel zunächst mit dem epoxidierten oder maleinierten Öl oder mit einem Teil des Monomeren oder des Monomerengemisches zu adduktieren, das so erhaltene Produkt in das Schichtsilikat einzulagern und diese Masse dann mit dem verbleibenden Teil des Harzgemisches zu einem Formstoff zu verarbeiten.

Das Mengenverhältnis der Komponenten A und B kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in weiten Grenzen variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil der

Komponente B 0,5-30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2-20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5-15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente A.

Neben den Komponenten A und B können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie zum Beispiel Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmittel, Trennmittel, Flammschutzmittel, Füllstoffe und Pigmente u.s.w.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet ein Verfahren zur Herstellung eines Nanoverbundwerkstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung enthaltend die Komponenten A und B durch Härtung oder Polymerisation der Komponente A verfestigt wird.

Besonders bevorzugt sind Nanoverbundwerkstoffe, welche das Schichtsilikat in exfolierter Form enthalten.

Wegen des sehr guten Eigenschaftsprofils der Nanoverbundwerkstoffe sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vielseitig verwendbar, u.a. als Beschichtungen, Lacke oder Klebstoffe.

Die erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffe können mit üblichen Kunststoffverarbeitungsmethoden, wie Spritzguss oder Extrusion oder anderen Methoden der Formgebung zu gefertigten Formteilen verarbeitet werden. Epoxidharze können als Gießharze eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken, Klebstoffen, Gießharzen, Beschichtungen, Flammschutzmitteln, Thixotropiermitteln oder Verstärkungsmitteln.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: Synthese des 12-Aminodocansäure-hydrochlorids und des damit organophil modifizierten Dreischichtsilikats

96,96 g 12-Aminododecansäure werden in einem Becherglas in 4 l deionisiertem Wasser erhitzt und unter Rühren mit 48 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden 200 g des synthetischen Dreischichtsilikats Somasif ME 100 der Firma CO-OP-Chemicals, Japan, unter Rühren zu dieser heißen Lösung zugegeben, wobei ein cremefarbener Niederschlag ausflockt. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und mit insgesamt 12 Liter heißem deionisierten Wasser gewaschen, so daß sich mit 0,1 N Silbernitratlösung kein Chlorid mehr nachweisen läßt. Das so modifizierte Dreischichtsilikat wird 72 h im Vakuum bei 80°C getrocknet. Das Produkt wird im folgenden Somasif ADS genannt.

Der Beladungsgrad ergibt sich durch thermogravimetrische Untersuchungen zu 78 meq/100g. Somasif ME 100 besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 70-80 meq/100g. Durch röntgenographische Untersuchungen wird eine Aufweitung des Schichtabstandes des Dreischichtsilikates von 0,94 nm auf 1,6 nm gemessen.

Beispiele 2-6: Synthese der unmodifizierten Nanoverbundwerkstoffe und der mit epoxidiertem Sojabohnenöl modifizierten Nanoverbundwerkstoffe (Gehalt an Somasif ADS 10 Gew.%)

Zur Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe wird eine Mischung von Epoxidharz 1 (99,71 Gew.-Teile Bisphenol A-diglycidylether mit einer Epoxidzahl von 5,00-5,25 val/kg + 0,29 Gew.-Teile Tetramethylammoniumchlorid) und Härter 1 (Araldit® HY 925, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid) im Gewichtsverhältnis von 100 : 80 gewählt. Diese Mischung wird mit dem in Beispiel 1 hergestellten organophilen Schichtsilikat modifiziert. Im folgenden wird exemplarisch die Herstellung der Formkörper am Beispiel des 10 gew.-%-igen Nanoverbundwerkstoffes ausgeführt.

In einer Blechdose werden 300g Epoxidharz 1 und 60g Somasif ADS in einem Planetenrührer bei 80 °C/13 mbar 1 h gerührt. Anschließend werden 240g Härter 1 zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird bei 80 °C/13 mbar bis zu einer Viskosität von ca. 20000 mPa·s unter Rühren vorgeliert und anschließend zur Herstellung von

Formkörpern in Stahlformen der Dimension 200×200×4 mm eingefüllt und bei 140°C 14 h ausgehärtet.

Zur Herstellung der modifizierten Nanoverbundwerkstoffe werden jeweils 1; 2,5; 5; 10; 20; Gew.% der Epoxidkomponente (Epoxidharz 1) durch epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO) ersetzt. Dabei wird wiederum ein Gewichtsverhältnis von Mischung der Epoxidkomponenten (Epoxidharz 1 + epoxidiertes Sojabohnenöl) zu Anhydritärter (Härter 1) von 100 : 80 gewählt. Diese Mischungen werden dann jeweils mit Somasif ADS (10 Gew.%) gefüllt. Im folgenden soll die Herstellung dieser Nanoverbundwerkstoffe exemplarisch am Beispiel des mit 50% ESO modifizierten Formstoffes dargestellt werden:

In einer Blechdose werden 150 g Epoxidharz 1, 150 g epoxidiertes Sojabohnenöl und 60g Somasif ADS in einem Planetenrührer bei 80 °C/13 mbar 1 h gerührt, anschließend werden 240 g Härter 1 zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird bei 80 °C/13 mbar bis zu einer Viskosität von Ca. 20000 mPas unter Rühren vorgeliert und anschließend zur Herstellung von Formkörpern in Stahlformen der Dimension 200×200×4 mm eingefüllt und bei 140 °C 14 h ausgehärtet.

Aus den gegossenen Formkörpern werden Prüfkörper gefräst, die nach ISO 527/95 einem Zugversuch sowie nach PM/258/90 einem Bend-Notch-Versuch unterzogen werden. Die daraus erhaltenen mechanischen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1:

Beispiel	2	3	4	5	6
Epoxidharz 1 [g]	297	292,5	285	270	240
ESO [g]	3	7,5	15	30	60
Somasif ADS [g]	60	60	60	60	60
Härter 1 [g]	240	240	240	240	240
E-Modul [MPa]	4450	4420	4410	4360	4320
Zugfestigkeit [N/mm ²]	69	62	61	60	60
K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	1,04	1,05	0,98	1,04	1,01
G _{IC} [J/m ²]	223	231	199	225	214

Es ist zu erkennen, daß durch die Einarbeitung von epoxidiertem Sojabohnenöl ein Absinken der Zugfestigkeit der Nanoverbundwerkstoffe verhindert werden kann, ohne daß die Elastizitätsmodule stark absinken.

Beispiele 7-11: Synthese der mit maleiniertem Sojabohnenöl (MASO) modifizierten Nanoverbundwerkstoffe (Gehalt an Somasif ADS 10 Gew.%)

Zur Herstellung dieser modifizierten Nanoverbundwerkstoffe werden 1; 2,5; 5; 10; 20; Gew.% der Härterkomponente (Härter 1) durch maleiniertes Sojabohnenöl (MASO) ersetzt. Dabei wird wiederum ein Gewichtsverhältnis von Mischung der Epoxidkomponente (Epoxidharz 1) zu Anhydritärtergemisch (Härter 1 + maleiniertes Sojabohnenöl) von 100 : 80 gewählt. Diese Mischungen werden dann jeweils mit Somasif ADS (10 Gew.%) gefüllt. Im folgenden wird die Herstellung dieser Nanoverbundwerkstoffe exemplarisch am Beispiel des mit 50 % MASO modifizierten Formstoffes dargestellt.

In einer Blechdose werden 300 g Epoxidharz 1 und 60 g Somasif ADS mit einem Planetenrührer bei 80 °C/13 mbar 1 h gerührt, anschließend werden 120 g Härter 1 und 120 g MASO zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird bei 80 °C/13 mbar bis zu einer Viskosität von ca. 20000 mPa·s unter Rühren vorgelöst und anschließend zur Herstellung von Formkörpern in Stahlformen der Dimension 200×200×4 mm eingefüllt und bei 140 °C 14 h ausgehärtet.

Aus den gegossenen Formkörpern werden Prüfkörper gefräst und den oben genannten mechanischen Untersuchungen unterzogen. Die so gemessenen mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2:

Beispiel	7	8	9	10	11
Epoxidharz 1 [g]	300	300	300	300	300
Härter 1 [g]	237,6	234	228	216	192
MASO [g]	2,4	6	12	24	48
Somasif ADS [g]	60	60	60	60	60
E-Modul [MPa]	4404	4335	4296	4160	3903
Zugfestigkeit [N/mm ²]	74	75	68	67	64
K _{IC} [MPa·m ^{0,5}]	1,1	1,07	1,06	1,05	1,04
G _{IC} [J/m ²]	252	240	238	244	254

Patentsprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - (A) ein Harzgemisch bestehend aus
 - (A1) 0,5-50,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines epoxidierten oder maleinierten natürlichen oder synthetischen Öls, und
 - (A2) 50,0-99,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines von A1 verschiedenen polymerisierbaren oder härtbaren Monomeren oder Monomerengemisches, und
 - (B) ein organophiles Schichtsilikat erhältlich durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikates mit einem Quellmittel ausgewählt aus Sulfonium-, Phosphonium- und Ammoniumverbindungen, wobei für den Fall, daß Komponente A1 ein epoxidiertes Öl ist, Salze von Melaminverbindungen und zyklischen Amidinverbindungen als Ammoniumverbindungen ausgeschlossen sind.
 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A1 ein epoxidiertes oder maleiniertes Öl auf Basis von Mono- und Polyfettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen oder ein epoxidiertes oder maleiniertes Kautschuk ist.
 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A1 ein epoxidiertes oder maleiniertes Sojaöl oder Leinöl ist.
 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A2 ein Gemisch aus einem Polyisocyanat und einem Polyol oder ein Gemisch aus einem Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem Härter für das Epoxidharz ist.
 5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A2 ein Gemisch aus einem Epoxidharz und einem Härter ist, wobei das Epoxidharz ein flüssiger oder viskoser Polyglycidylether oder Polyglycidylester oder ein Gemisch solcher Verbindungen ist.
 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz Bisphenol A-diglycidylether oder Bisphenol F-diglycidylether ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter ein Amin, eine Carbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid oder ein Phenol ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A2 ein Gemisch aus einem Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen und einem Polyol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des organophilen Schichtsilikats B Bentonit, Vermiculit, Halloysit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Hectorit, Sauconit, Stevensit oder Montmorillonit verwendet wird.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des organophilen Schichtsilikats B ein Schichtsilikat der Formel:
$$(Al_{3.15}Mg_{0.85})Si_{8.00}O_{20}(OH)_{4X_{11.8}} \cdot nH_2O$$
 verwendet wird, worin X ein austauschbares Kation bedeutet und ein Teil der Hydroxylgruppen durch Fluoridionen ersetzt sein kann.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des organophilen Schichtsilikats B ein Schichtsilikat verwendet wird, das einen Schichtabstand von 0,7 nm - 1,2 nm und eine Kationenaustauschkapazität im Bereich von 50-200 meq/100 g aufweist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend 0,5-30 Gew.-%, der Komponente B, bezogen auf das Gewicht der Komponente A.
13. Verfahren zur Herstellung eines Nanoverbundwerkstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 durch Härtung oder Polymerisation der Komponente A verfestigt wird.
14. Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Lacken, Klebstoffen, Giessharzen, Beschichtungen, Flammenschutzmitteln, Thixotropiermitteln oder Verstärkungsmitteln.

Zusammenfassung

Eine Zusammensetzung enthaltend

(A) ein Harzgemisch bestehend aus

(A1) 0,5-50,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines epoxidierten oder maleinierten natürlichen oder synthetischen Öls, und

(A2) 50,0-99,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A1 + A2, eines von A1 verschiedenen polymerisierbaren oder härtbaren Monomeren oder Monomerengemisches, und

(B) ein organophiles Schichtsilikat erhältlich durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikates mit einem Quellmittel ausgewählt aus Sulfonium-, Phosphonium- und Ammoniumverbindungen, wobei für den Fall, daß Komponente A1 ein epoxidiertes Öl ist, Salze von Melaminverbindungen und zyklischen Amidinverbindungen als Ammoniumverbindungen ausgeschlossen sind, eignet sich zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen mit hoher Zähigkeit und Zugfestigkeit.